

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003978978

WPI Acc No: 1984-124522/ 198420

XRAM Acc No: C84-052662

XRPX Acc No: N84-092181

Spherical magnetic toner prodn. - by dipping emulsion polymerised particles in solvent to effect expansion, dispersing in aq. medium

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59061842	A	19840409	JP 82171926	A	19820930	198420 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82171926 A 19820930

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59061842	A		4		

Abstract (Basic): JP 59061842 A

In the process (1) (a) particles are produced by emulsion polymerisation; (2) particles (a) are dipped with (b) a polymerisation initiator and (c) magnetic substance in (d) solvent which expands but does not dissolve (a); (3) the particles obtd. are dispersed in aq. soln. contg. monomer and expanded with the monomer and the monomer is polymerised in the particles; (4) the polymer particles are dipped in solvent which expands but does not dissolve the polymer particles and contains magnetic substance; and (5) the magnetic substance-contg. polymer particles obtd. are dried.

Pref. monomers are, e.g., alpha-methylene aliphatic monocarboxylic acids, e.g., methyl(metha)-acrylate, styrene series monomers, N-vinyl cpds., e.g., N-vinylcarbazole, etc. Magnetic substances (c) are, metals, e.g., Fe, Mg, Ni, etc. ferrite, manganese alloy, etc. Component (b) is peroxides, e.g., benzoylperoxide, cyclohexanone peroxide, etc. azo cpds., e.g., azobis-isobutyronitrile, etc..

The toner does not require classifying.

0/0

Title Terms: SPHERE; MAGNETIC; TONER; PRODUCE; DIP; EMULSION; POLYMERISE; PARTICLE; SOLVENT; EFFECT; EXPAND; DISPERSE; AQUEOUS; MEDIUM

Derwent Class: A89; E19; G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B03; A10-B05; A12-L05C; E07-A04; E10-A04; E10-A15A; E35-A; E35-C; E35-U; G05-G05; G06-G05

Plasdoc Codes (KS): 0003 0007 0229 0231 0297 0299 0402 0486 0488 0493 0495
0496 3004 3006 3007 0500 0502 3011 3013 3014 0535 0537 0899 0901 2024
2025 2027 2028 2066 2076 2082 2095 2118 2121 2122 2123 2378 2386 2393
2432 2437 2541 2569 2575 2650 2726 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03- 030 034 037 04- 055 074 075 076 077 081 082 100 264 265 266
267 27& 28& 347 357 358 393 402 408 409 41- 414 427 431 438 443 477
480 532 533 537 575 592 658 659 679 688 691 725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

01 K0 K5 K534 L1 L145 L199 M280 M313 M322 M331 M340 M342 M349 M381 M392
M416 M620 M782 M903 M910 Q121 Q348 Q611
02 G010 G019 G100 K0 K9 K910 K999 L5 L543 M280 M320 M414 M510 M520 M532

M540 M782 M903 M910 Q121 Q348 Q611
03 F013 F015 F022 F029 F150 G030 G039 G052 G563 G599 K0 L9 L980 M280
M320 M413 M510 M521 M530 M542 M782 M903 M910 Q121 Q348 Q611
04 A426 A429 A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M782 M903 M910 Q333 Q348 Q611

Ring Index Numbers: 00111; 40000

Derwent Registry Numbers: 0426-U; 0610-U; 1508-U; 1520-U; 1549-U; 1950-U

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—61842

⑤ Int. Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 磁性トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭57—171926

⑰ 出 願 昭57(1982)9月30日

⑱ 発 明 者 牛山尚之
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 大崎一郎
東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内

⑳ 発 明 者 中原俊章
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内

㉑ 出 願 人 キャノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号

㉒ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (a) 乳化重合法により粒子を作る工程、
- (b) 重合開始剤と磁性体を含むし、前記粒子を膨潤させるが溶解しない溶媒中に前記粒子を浸漬する工程、
- (c) (b)の工程で得られた粒子をモノマーを含む水溶液中に分散し、モノマーで前記粒子を膨潤させ、粒子中でモノマーを重合させてポリマー粒子を得る工程、
- (d) 磁性体を含むし、前記ポリマー粒子を膨潤させるが溶解しない溶媒中にポリマー粒子を浸漬し、磁性体含有ポリマー粒子を得る工程、
- (e) 磁性体含有粒子を取り出して乾燥する工程、とを有することを特徴とする磁性トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記

録法などに用いられる磁性トナーの製造方法に関する。

このような目的におけるトナーとは、画像を形成し、記録させるためのものである。例えば電子写真法は米国特許第2,297,691号明細書等に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写部材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得る。トナーで現像する方法、定着する方法は従来各種の方法が提案され、必要に応じて用いられている。

従来これらの目的に用いるトナーとしては、天然あるいは合成樹脂等の結着材料に染料・顔料等の着色材を分散させた微粉末が使用されている。一般には、結着材料と着色材を混合し、高温で熔融混合し、冷却後、ジェット気流を利用した粉砕装置により粉砕し、微粒子を得ていた。

上記目的に用いられるトナーは均一で安定な画像を得ることが第一の目的であるが、従来知られている上記方法で得られるトナーは、混合操作、冷却操作、粉砕操作を経て作成されるために、本質的に均一な粒子を得ることが極めてむずかしかった。特に、従来の方法で得られるトナーは粒子径分布が $0.1 \sim 50 \mu$ と広いために、そのままトナーとして用いたのでは画像の背景部にもトナーが付着してしまうといういわゆる地肌汚れを生ずることや、現像時、感光体に現像されるトナーの粒子径選択性があるために、複写を連続行なっていると現像器中のトナーの粒径分布が複写枚数と共に変化するためにコピー品質が一定に保たれないという問題が生じる。そこで、従来分級が行なわれている。分級は風力分級器などを用いてトナーの微粉および粗粉を取り除くことで行なうが、分布のシャープなものを得るためには、分級を何度も繰り返さなくてはならないために製造工程が複雑になるし、また分級を繰り返すことは、トナーの製造

収率が低くなることを意味し、トナーの製造コストが高くなるという欠点を有している。

本発明の目的は、上述の如き欠点を解決した磁性トナーの製造方法を提供するものである。さらに本発明の目的は、分級を必要としない、球状でありかつ粒径が単分散の磁性トナーの製造方法を提供するものである。

その特徴とするところは、

- (a) 乳化重合法により粒子（好ましくは $0.1 \sim 3 \mu$ の単分散、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu$ の単分散）を作る工程、
- (b) 重合開始剤と磁性体を含み、前記粒子を膨潤させるが溶解しない溶媒中に前記粒子を浸漬する工程、
- (c) (b)の工程で得られた粒子をモノマーを含む水溶液中に分散し、モノマーで前記粒子を膨潤させ、粒子中でモノマーを重合させてポリマー粒子を得る工程、
- (d) 磁性体を含み、前記ポリマー粒子を膨潤させるが溶解しない溶媒中にポリマー粒

子を浸漬し、磁性体含有ポリマー粒子を得る工程、

- (e) 磁性体含有粒子を取り出して乾燥する工程、

とを有する磁性トナーの製造方法にある。

本発明の工程(a)、工程(c)で使用するものとして、例えば次のものがある。スチレン、p-クロルスチレン、ビニルナフタレン等のスチレン系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび酪酸ビニルなど； α メチレン脂肪族モノカルボン酸類のエステル（たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチル α -クロロアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびブチルメタクリレートなど）；N-ビニル化合物、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-

ビニリンドール等がある。これらのモノマーは単独または混合して用いられる。

工程(a)の乳化重合に使用しうる乳化剤としては、石ケン、カチオン活性剤、アニオン活性剤、ノニオン活性剤、フッ素系活性剤などが使用しうる。乳化剤は水に対して $0.01 \sim 1 \text{ wt\%}$ （より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ wt\%}$ ）添加するのが好ましい。

本発明に使用しうる磁性体粒子としては、磁性を示すか磁化可能な材料であればよく、例えば鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属、マグネタイト、ヘマタイト、各種フェライト、マンガン合金、その他の強磁性合金などがある。これらの平均粒径約 $1 \mu\text{m} \sim 1 \mu$ （より好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ ）の粒子が使用しうる。

工程(b)で乳化重合粒子を膨潤させる溶媒としては、アルカン特に炭素数14以上のアルカンが好ましい。

工程(b)で使用しうる重合開始剤は、アルカンに溶解するものが使用でき、例えば有機パーオ

キサイド、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ジメチルブチルハイドロパーオキサイド、ラウリルロイルパーオキサイド、カブロイルパーオキサイド、ジアセチルパーオキサイド、アゾ化合物としては、アゾビスーイソブチルニトリル等が使用しうる。

次に本発明のトナー製造方法について述べる。

工程(a)の乳化重合で単分散のポリマー粒子を得るためには、活性剤の濃度、モノマー濃度、攪拌スピード、反応温度をコントロールしなければならないが、特に重要なのは活性剤の純度と活性剤の濃度が主な因子である。活性剤は再結晶したものを使用し、活性剤濃度を低くして重合することで単分散のポリマー粒子を得ることができる。

工程(a)で得られた粒子をアルカン等で膨潤させるには、工程(a)の水分散系に重合開始剤および磁性体を含んだアルカンを滴下することで工程(a)で得られた粒子中にアルカン、開始剤と磁

性体を含ませる。

工程(c)で、工程(b)で得られた粒子をモノマーで膨潤させるには工程(b)の分散系にモノマーを滴下することで行なうことができる。

工程(d)で、磁性体を含んだアルカン等で膨潤させるには、工程(c)で得られたポリマーの分散系に磁性体を含んだアルカンを滴下することで行なうことができる。

工程(e)で、分散系からトナー粒子を粉体で取り出すためには、口過して乾燥器で乾燥しても良いがスプレードライヤーで噴霧乾燥することでも粉体化することができる。

アルカン中に磁性体粒子を分散するには、例えば Fe^{2+} 、 Fe^{3+} を含む酸性溶液にアルカリを加えて $\text{PH}9$ 以上にして熟成後、 $\text{PH}8$ 以下になるまで傾斜洗浄し、得られたマグネタイトコロイド溶液をオレイン酸ソーダと共に $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 攪拌した後、脱水してから適当な溶媒に分散することで安定な磁性体分散系が得られる。

又は、磁性体とアルカンの活性剤溶液とをボ

ールミルボットに入れてボールミルの架台で攪拌することでも安定な分散系が得られる。

(実施例1)

1.5ℓのイオン交換水に1gのラウリル硫酸ナトリウムを溶かし酸性炭酸ナトリウムにより $\text{PH}10$ に調整し、これにスチレンモノマー 300 mlを加え還流器のついた3ℓの4つ口フラスコに入れ、 75°C の恒温槽中に浸して激しくかきまぜて乳化させる内部温度が 75°C に達したとき3gの過硫酸カリウムを加え、 N_2 ガスを5cc/分の速度で3時間流しつづける。次に恒温槽の温度を 80°C として1時間保つことで、 1.2μ の単分散粒子を得た。

次いで攪拌を続けながらフラスコ中に50wt%磁性粒子および6wt%のアゾビスーイソブチルニトリルを含むヘキサデカン300mlをフラスコの還流器から10cc/分の割合で滴下し、上記ポリマー粒子をヘキサデカン分散液で膨潤させて 2μ の粒子を得た。

上記サスペンション20mlを別の3ℓの4つ

口フラスコに移し、0.1wt%のラウリル硫酸ナトリウム水溶液1ℓを加え、還流冷却器からスチレンモノマーを10cc/分の割合で滴下しながら系の温度を 55°C に保ち、スチレンモノマー1ℓを滴下し滴下が終了した後、系の温度を 80°C に上げて1時間攪拌を続けることで 8μ の粒子を得た。

これに還流器から50wt%の磁性体を含むヘキサデカン1ℓを滴下して粒子中にヘキサデカンと磁性体を含浸させた。

上記磁性体を含するポリマー粒子のサスペンションをスプレードライヤーで、入口温度 150°C 出口温度 80°C の条件下で噴霧乾燥することで 10μ の単分散磁性トナーを得た。

上記トナーに対してエロジルR-972、0.3wt%添加したものをキャノン400RE複写機の現像器に入れて現像した所、カブリのない鮮明な画像が得られた。また10万枚の耐久試験でも画像が劣化しなかつた。

(実施例2)

1.5ℓのイオン交換水に1.5gのラウリル硫酸ナトリウムを溶かし酸性炭酸ナトリウムにより^{PH}10に調整し、これにステレンとn-ブチルメタクリレートを7:3の割合で混合したものを300mlを加えて還流器のついた3ℓの4つ口フラスコに入れ、75℃の恒温槽中に浸して激しくかきまぜて乳化させる内部の温度が75℃に達したとき3gの過硫酸カリウムを加えN₂ガスを5cc/分の速度で3時間流しつづける。次に恒温槽の温度を80℃として1時間保つことで1.5μの単分散粒子を得た。

次いで、撹拌をつづけながらフラスコ中に50wt%磁性体粒子および6wt%のアソビスーイソブチルニトリルを含むテトラデカン300mlをフラスコの還流器から10cc/分の割合で滴下し、上記粒子をテトラデカン分散液で膨潤させて2μの粒子を得た。

上記サスペンション20mlを別の3ℓの4つ口フラスコに移し、0.1wt%のラウリル硫酸ナ

トリウム水溶液1ℓを加え、還流冷却器からステレン-nブチルメタクリレート7:3の混合比のもの1ℓを滴下し滴下が終了した後、系の温度を80℃に上げて1時間撹拌をつづけることで8μの粒子を得た。

これに還流器から50wt%の磁性体を含むテトラデカン1ℓを滴下して粒子中にテトラデカンと磁性体を含浸させた。

上記サスペンションを吸引口過したのち50℃の乾燥器中に10時間放置し10μの単分散磁性トナーを得た。

上記トナーに対してエロジルR-972、0.3wt%添加したものを400RE機を使つて現像した所、カブリのない鮮明な画像が得られた。また10万枚の耐久試験でも画像が劣化しなかつた。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 丸 島 儀 一